

# 高温における金属融体およびPd基金属ガラスの熱伝導率測定に関する研究

著者	西 剛史
号	3230
発行年	2003
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8502">http://hdl.handle.net/10097/8502</a>

氏 名	にし つよ し 西 剛 史
授 与 学 位	博士（工学）
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）材料加工プロセス学専攻
学 位 論 文 題 目	高温における金属融体及び Pd 基金属ガラスの熱伝導率測定に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 早稲田 嘉夫
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 早稲田 嘉夫 東北大学教授 山村 力 東北大学教授 一色 実

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序論

高温における金属融体の熱拡散率、熱伝導率は学術的課題だけでなく工学的課題においても重要な物理量である。しかし、十分な信頼性を持つ高温における金属融体の熱拡散率、熱伝導率のデータは殆どない。そこで、本研究では 2200 K 程度の高温における固体について既に測定実績のあるレーザフラッシュ法を用いることにより、1700 K 以上の高温でも金属融体の熱拡散率測定ができる手法を確立し、得られた物性値の信頼性ならびに各熱物性値に対する検討を行った。

Pd 基合金は他の合金組成と比較して熱安定性の優れたバルク金属ガラスが形成できる合金として注目を集めている。しかし、Pd 基合金の融体、過冷却融体に関する熱拡散率、熱伝導率の値は測定の困難さから報告例がなく、しかもガラス状態に関する熱拡散率、熱伝導率の報告例も一例という現状である。したがって、Pd 基金属ガラスの熱安定性についての議論を深める意味でも、熱拡散率、比熱、電気抵抗率、熱伝導率という熱物性値を正確に測定することは非常に重要である。そこで、本研究では純金属同様、Pd 基合金のガラス、融体、過冷却融体、結晶化状態の熱拡散率、熱伝導率を系統的に測定し、熱物性値の立場から Pd 基金属ガラスの熱安定性についての検討を行った。

### 第 2 章 高温における金属融体の熱拡散率測定について

レーザフラッシュ法では、パルスレーザを円盤状試料の上面に照射し、照射後の試料裏面の温度応答を InSb 赤外線検出器を用いて測定する。熱拡散率の値  $\alpha$  は、試料裏面の温度が最大温度上昇値の半分に達する時間  $t_{1/2}$  を測定した温度応答曲線から読み取り、次式を用いて求める。

$$\alpha = K \frac{l^2}{t_{1/2}} \quad (1)$$

ここで、 $l$ は試料厚さ、 $K$ は熱放射及び伝導伝熱による熱損失の比率によって定まる補正係数で、熱損失のない断熱条件で $K = 0.1388$ となる。放射による熱損失のある場合の温度応答挙動はレーザ光照射後の時間 $t$ を $t_{1/2}$ を用いて無次元化した無次元時間 $t^* = t/t_{1/2}$ を用いると、最大値に達した後の温度応答の降下は指数関数 $\exp(-kt^*)$ で表すことができる。 $k$ が非常に大きい場合を除いて、 $k$ は係数 $K$ と一対一対応することが知られているので、予め $k$ と $K$ との相関関係を導出しておけば、温度応答曲線から(1)式によって熱拡散率 $\alpha$ を導出することができる。なお、本研究に用いた実験装置における補正係数 $K$ は次式で与えられる。

$$K = 0.1388 - 0.3873k + 1.369k^2 - 3.223k^3 + 2.805k^4 \quad (2)$$

この手法を融体に対して適応するために不可欠な試料セルを新たに開発した。この試料セルは上下部分がサファイア円板、側壁部分がアルミナもしくはムライトチューブで構成されている。サファイア円板と側壁は黒鉛製の治具により固定されているだけであるが、通常金属融体とセルの濡れ性が低いため、試料のもれはない。このような単純な構造のセルのため、試料厚さをその物性値に応じて自由に調節できる特徴がある。

本手法による熱拡散率解析では、熱放射による試料から試料セルへの熱損失の他に試料から試料セルへの伝導伝熱による熱損失も考慮しなくてはならない。そこで、実際の測定に則し、第一層及び第三層がサファイア、第二層は融体試料からなる三層モデルを考え、数値計算を行った。実験では、第二層の上面をパルス的に加熱し、第二層裏面の温度変化を測定している。本研究では、以下の条件により熱伝導方程式を数値的に解いた。

- ① 一次元熱流束を仮定する。
- ② 第一層および第三層の表面は断熱とする。
- ③ 各層は均一である。
- ④ 各層の熱物性値は既知である。
- ⑤ 第二層の表面および裏面からは温度上昇に比例する熱放射が生ずる。
- ⑥ 第一層と第二層の界面、第二層と第三層の界面には接触熱抵抗があり、界面の温度差に比例した伝熱が生ずる。

以上の条件に対する数値計算から融体試料裏面の温度変化を求めた。この数値計算により求めた温度変化の減衰部分を対数変換し、1次式近似すると、傾きと時間ゼロにおける切片が求められる。この傾きと切片は試料からの熱放射による熱損失と試料から試料セルへの伝導伝熱による熱損失の2つの値により決められる値となる。したがって実測された温度応答曲線の温度減衰部分を対数プロットし、その傾きと切片から熱放射及び試料から試料セルへの伝導伝熱による熱損失の影響を評価できる。この結果、サファイアと融体試料との界面熱抵抗は十分に大きく、試料からセルへの伝導による熱損失が測定値に与える影響は殆ど無視できることを確認した。したがって、新規に開発したセルを含め、本研究で

用いた熱拡散率測定法では試料から試料セルへの伝導伝熱に伴う熱損失は考慮しなくてよく、熱放射の影響のみを考慮すれば正確な熱拡散率の値を求められることを立証した。

### 第 3 章 高温における金属融体の熱拡散率・熱伝導率

高温における金属融体として、ニッケル、コバルト、鉄、ゲルマニウム、シリコン融体を選択し、熱拡散率測定を行った。その結果、いずれの金属融体の測定でも測定した熱拡散率の値は良好な再現性を確認するとともに、かつ十分な精度の熱拡散率の値が得られた。また、いずれの金属融体の熱拡散率も正の温度依存性を示し、かつ温度の一次関数として近似できた。さらに、これらの熱拡散率の値と比熱、密度の文献値から熱伝導率を算出した。この結果、熱伝導率も熱拡散率同様、5 種類の金属融体ともわずかな正の温度依存性を示すことを確認した。金属融体の比熱は温度変化に対してほぼ一定であり、金属融体の密度は負の温度依存性を示すことから、金属融体の熱伝導率に認められる正の温度依存性は熱拡散率の正の温度依存性に最も大きな影響を受けていると考えられる。また、Wiedemann-Franz の法則を用いてニッケル、コバルト、鉄、ゲルマニウム、シリコン融体の Lorenz 数を求めた。その結果、いずれの金属融体の Lorenz 数も理論値に近く、温度に依存しない傾向が十分認められた。したがって、本研究において測定した金属融体の高温における熱伝導機構は、高温における固体金属の場合と同様、伝導電子により支配されていると結論した。

### 第 4 章 Pd 基金属ガラスの熱拡散率・熱伝導率

バルク材の形成合金として注目されている Pd 基金属ガラスの熱物性を測定し、熱物性の立場から Pd 基金属ガラスの熱安定性に関する検討を行った。まず、Pd 基合金融体の熱拡散率を測定した結果、各合金融体の熱拡散率の値はそれぞれ温度の一次関数として表され、正の温度依存性を示すことが明らかとなった。また、Pd 基合金融体の熱拡散率はガラス形成能の優れた合金融体の熱拡散率の方が小さい値を示すことから、この熱拡散率の値が Pd 基金属ガラスのガラス形成能を示す指標の一つになり得ると考えられる。

次に、トリプルセル熱流束型 DSC を開発し、Pd 基合金融体の比熱を求めた。さらに、Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> 及び Pd<sub>40</sub>Ni<sub>140</sub>P<sub>20</sub> 合金融体の比容積の文献値と Pd<sub>40</sub>Cu<sub>40</sub>P<sub>20</sub> 合金融体の比容積の推測値、及び比熱の実測値から Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>、Pd<sub>40</sub>Ni<sub>140</sub>P<sub>20</sub> 及び Pd<sub>40</sub>Cu<sub>40</sub>P<sub>20</sub> 合金融体の熱伝導率を算出した。また、Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> 及び Pd<sub>40</sub>Ni<sub>140</sub>P<sub>20</sub> 合金融体の熱伝導率と電気抵抗率の値から Lorenz 数を算出し、Wiedemann-Franz の法則の適用について検討を行った。その結果、Pd 合金融体はこの法則が成立しており、Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> 及び Pd<sub>40</sub>Ni<sub>140</sub>P<sub>20</sub> 合金融体の熱伝導機構は主に伝導電子によるものであると結論した。

さらに、Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> 合金の融体状態だけでなく、ガラス、結晶化、過冷却融体状態の熱拡散率を求め、構造の違いによる熱拡散率の値の変化についての検討を行った。これらの結果を Fig. 1 に示す。この結果から、Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> 合金のガラス、結晶化、融体状態の熱拡散率は正の温度依存性を示すことの他に、液相線温度直下 (840 K) における過冷却融体状態の熱拡散率とガラス遷移温度直上の過冷却融体状態の熱拡散率はほぼ等しい値を示すこと、Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> 合金の結晶化状態の熱拡散率はガラス状態の熱拡散率よりも大きいなどの新しい知見を得た。

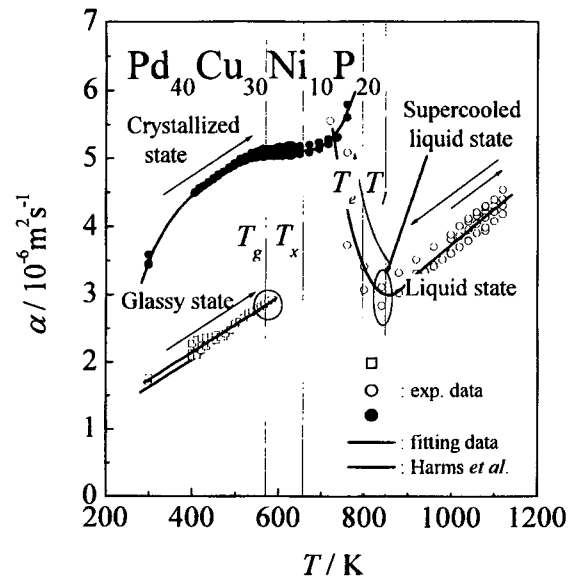


Fig. 1 Thermal diffusivity of Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> glassy alloy.

## 第 5 章 総括

本研究において新たに開発した試料セルを用いたレーザフラッシュ法により、高温における金属融体の熱拡散率が簡便かつ高精度で測定できるようになり、高温における金属融体の熱伝導に関する系統的な議論が初めて詳細に行えるようになった。ニッケル、コバルト、鉄、ゲルマニウム、シリコン融体の熱拡散率の値を下記に示す (単位  $\alpha : \text{m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $T : \text{K}$ )。

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ni}} &= 6.61 \times 10^{-9} (T - 1728) + 1.02 \times 10^{-5} & 1728 \leq T \leq 1928 \\ \alpha_{\text{Co}} &= 6.59 \times 10^{-9} (T - 1768) + 6.14 \times 10^{-6} & 1768 \leq T \leq 1838 \\ \alpha_{\text{Fe}} &= 4.51 \times 10^{-9} (T - 1808) + 5.97 \times 10^{-6} & 1808 \leq T \leq 1868 \\ \alpha_{\text{Ge}} &= 1.40 \times 10^{-8} (T - 1218) + 2.29 \times 10^{-5} & 1218 \leq T \leq 1398 \\ \alpha_{\text{Si}} &= 4.48 \times 10^{-9} (T - 1685) + 2.23 \times 10^{-5} & 1685 \leq T \leq 1705 \end{aligned}$$

さらに Pd 基金属ガラスについて融体、ガラス、結晶、過冷却融体状態の熱拡散率を系統的に測定し、新たな知見を得た。この研究成果は金属の精製工程、ならびに鋼の連続鋳造に代表される凝固製造プロセスに関する高度な数値シミュレーションを可能にする。

# 論文審査結果の要旨

製造プロセス等における数値シミュレーションを行う上で高温金属融体の熱拡散率、熱伝導率の値は必要不可欠な物性値であるが、信頼性のある実測値が極めて少ない現状である。そのため、TPRCに記載されている推測値が多用されているが、数値シミュレーション結果が実測と一致しないことは少なくない。また、1700 K を越える高温領域における金属融体については、測定法すら十分確立していない。そこで、本研究では高温における固体について既の実績のあるレーザフラッシュ法を用い、金属融体の熱拡散率測定を可能とする新たな手法の確立を行った。一方、未来材料として期待が寄せられているバルク金属ガラスに関する過冷却融体の熱物性値は、この特異な合金の熱安定性の解明に重要と考えられるが系統的な測定値はまだない。そこで、本研究では、Pd 基バルク金属ガラスの熱物性についても検討を行った。本論文はこれらの成果をまとめたもので、全文 5 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、高温金属融体の熱拡散率測定に必要な試料セルを開発した。本研究で採用した測定系では、試料表面からの熱放射による熱損失の他に、試料から試料セルへの熱伝導による熱損失の影響も存在する。そこで、この 2 つの因子がデータ解析に与える影響について検討を行った。その結果、本研究で開発した試料セル及び測定条件下では、試料から試料セルへの熱伝導による熱損失の影響は熱拡散率解析結果に殆ど影響を及ぼさないことが明らかとなった。すなわち、熱放射による熱損失の影響のみを考慮した解析法を用いれば、高温における金属融体の熱拡散率の値を十分な精度で算出できることを立証した。

第 3 章では、高温における金属（ニッケル、コバルト、鉄、ゲルマニウム、シリコン）融体の熱拡散率を系統的に測定し、いずれの金属融体の熱拡散率も正の温度依存性をもち、かつ温度の一次関数として近似できることを明らかにした。また、これらの熱拡散率の値と比熱、密度の文献値から熱伝導率を算出した。さらに、Wiedemann-Franz の法則を用いて Lorenz 数を求めた結果、いずれの金属融体の Lorenz 数も理論値に近く、温度に依存しない傾向が認められ、本研究において測定した金属融体の高温における熱伝導機構は、金属固体の場合と同様、伝導電子により支配されていると結論した。

第 4 章では、Pd 基金属ガラスの熱物性を測定し、熱物性の立場から Pd 基金属ガラスの熱安定性に関する検討を行った。具体的には、Pd 基合金融体の熱拡散率、比熱、電気抵抗率を測定し、さらに、ガラス形成能の優れた  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  合金に関しては、融体状態だけでなく、ガラス、結晶化、過冷却融体状態の熱拡散率を系統的に求め、構造の違いによる熱拡散率の値の変化について検討した。その結果、Pd 基金属ガラスの熱物性値は、ガラス形成能の優劣を示す指標の一つになり得ることを提案した。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、高温における金属融体の熱拡散率を、簡便かつ高精度で測定できる新たな試料セルを開発し、レーザフラッシュ法によって高温における金属融体、Pd 基金属ガラスの熱伝導に関する系統的な測定・検討を行なった。この研究成果は金属の精製工程、各種金属の凝固や製造プロセス数値シミュレーションを可能にする高精度な基礎物理量を提供することで、材料加工プロセスの学術、関連する工業の発展に貢献できると考える。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。